

超伝導MgB₂：遅咲きの大輪

ポール・キャンフィールド、ジョージ・クラブトゥリー

40Kもの高い超伝導転移温度や2つの超伝導ギャップ、MgB₂は実験家にとっても理論家にとっても驚きだらけだ。

金属間化合物超伝導体の基礎研究の全盛期は、1950年から1980年の間にあった。この間に超伝導体と認知された金属間化合物(いくつかの金属と非金属の元素から成る)の数は爆発的に増え、超伝導転移温度 T_c は Nb₃Ge で絶対温度 23Kにも達した(ちなみに、1911年にカマリン・オネス(Heike Kamerlingh Onnes)が発見した最初の超伝導体は水銀であり、その転移温度は 4.15K であった)。世界中の研究グループがもっともっと高い T_c をめざし、新超伝導体を探した。研究者たちは、超伝導というこの魅力的な量子相が存在しうる温度の限界を知りたいという純粋な欲求や、役に立つ超伝導材料をつくるという実用的興味に突き動かされたのだった。

ところが1970年代までに、いわゆるガラスの天井にぶち当たった。超伝導転移温度は 23K で頭打ちになり、理論家たちの中にはこれ以上高い転移温度は得られないと公言する者もいた。そして基礎研究者集団の興味は、超伝導のもっと別なテーマへと移っていった。たとえば、局所的磁気モーメントと超伝導の相互作用やヘビーフェルミオン超伝導体、有機物超伝導体、さらに最近では銅酸化物の高温超伝導体などである。十数年前の高温超伝導の発見によって、23K の T_c の天井は打ち破られ、転移温度について新たな世界が示されただけでなく(現在のところ、転移温度の最高記録は圧力下で約 160K)、d 波対称性、擬ギャップ、ストライプ、エキゾチックな対形成機構など、おびただしい数の新現象が見つかった。これらの新しい世界は、多元素化合物特有の複雑さによって初めてたらされたと考えるのが一般的

だ。しかし逆に、このような複雑な物質で、現在進められているように超伝導線材や超伝導デバイスといった工業化を図ろうとすると、非常に複雑な工程が要求されることになる。

二ホウ化マグネシウムが $T_c=40\text{K}$ の超伝導を示すという2001年1月の発見は、爆発的な興奮と熱狂を巻き起こした。たしかに 40K という温度は、銅酸化物超伝導体の記録である 160K よりはるかに低い温度ではあるが、これは従来の金属間化合物の最高記録の約2倍であり、液体水素あるいはすでにかなり安く手に入る循環型冷凍機で、MgB₂ を動作可能な温度に冷却できるということを意味する。加えて、MgB₂ は安価な2つの元素から成る単純な化合物である。長年探し続けられた金属間化合物高温超伝導体は、ついにその姿を現した——まさに遅咲きの大輪である。

MgB₂ に対する初期の興味は、単にその高い転移温度のみにあったが、研究が進むにつれて、MgB₂ はよく知られている電子-格子相互作用に基づく従来の超伝導の常識を破ることがわかつてき。この物質はたくさんの驚くべき性質を示す。MgB₂ は単に工業的に重要であるというだけではなく(図1)は MgB₂ 線材の断面を示す)、研究者たちの超伝導に対する見方、探索の仕方について、大きな影響を与え続けるであろう。

この物質についての理解は、インターネット上に載せられるプレプリントによって加速され、すさまじい勢いで進んでいった。毎日のように現れる新しい研究結果は、理論と実験の共鳴状態を引き起こし、国際的な研究者のネットワークの中で劇的に加速され

田島節子 訳

Magnesium Diboride: Better Late than Never

Paul C. Canfield, George W. Crabtree

Paul Canfield is a senior physicist at Ames Laboratory and a professor in the department of physics and astronomy at Iowa State University in Ames, Iowa. George Crabtree is a senior scientist and the director of the materials science division at Argonne National Laboratory in Argonne, Illinois.

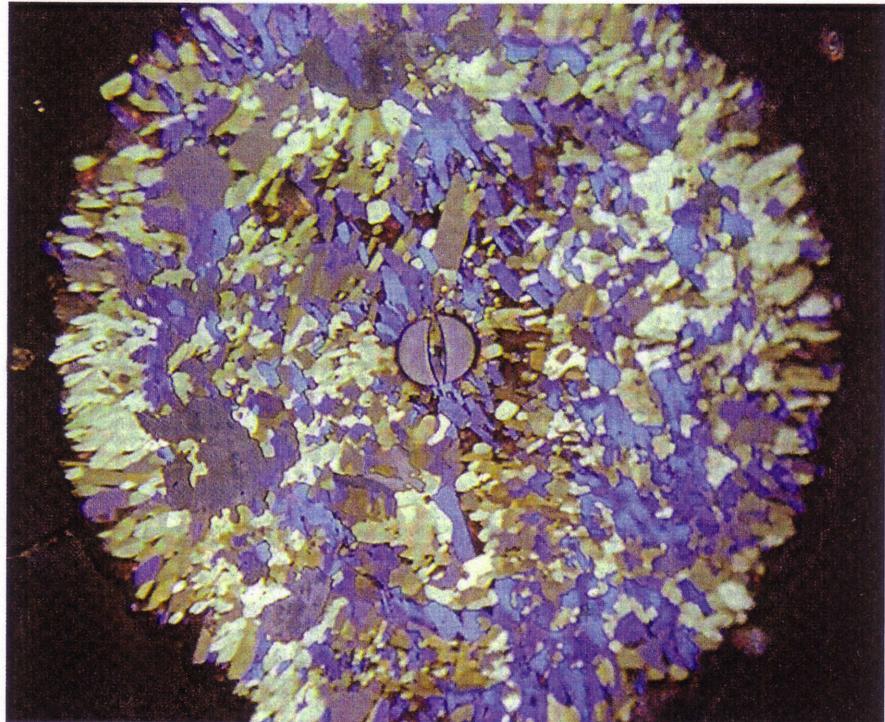
進展を遂げた。このようなポジティブフィードバックのおかげで、発見からわずか1年半で、MgB₂の基本的な物理的性質についてほぼ概要がつかめた¹⁾。

背景と予兆

超伝導現象の発見から何十年もの間、その実験データは理論家にとって謎であった。現象を理解するための正しい方向づけに貢献した重要な実験の1つは同位体効果とよばれるもので、超伝導転移温度が超伝導体元素の質量に依存することを示すものであった。このような実験にヒントを得て、理論家は格子振動(フォノン)が電子間の引力を引き起こしうることに気がついた。1957年のバーディーン(John Bardeen), クーパー(Leon Cooper), シュリーファー(J. Robert Schrieffer)による理論(BCS理論)は、電子対形成機構として電子・格子相互作用を用いたエレガントな微視的理論で、超伝導の性質を定量的に説明した。

もっとも基本的な話から始めると、超伝導基底状態は引力によって結びつけられた電子の対であるクーパー対のコヒーレントな重ね合わせである。引力は次のようにしてフォノンから生まれる。負に帯電した電子が、まさに帯電したイオンである原子格子を通り抜けると、電子が格子を引きつけ、その周囲で局所的に格子を歪ませる。電子が通りすぎた跡に残った格子歪みは正の電荷をつくり、それが次の電子を引きつけるのである。

超伝導状態を記述するもっとも重要な性質は、励起スペクトルのエネルギーギャップである。超伝導転移温度以下では、このギャップが電子の散乱を防ぎ、ゼロ電気抵抗を生み出すのであ



〈図1〉二ホウ化マグネシウム

二ホウ化マグネシウムは2001年に、40Kという金属間化合物としては異常に高い温度で超伝導転移することが発見された。これは直径約150 μm のMgB₂線の断面の光学顕微鏡写真である。いろいろな方向を向いた微細な結晶粒からできている。(From ref. 4.)

る。超伝導ギャップは(半導体ギャップと同じように)トンネル分光実験にも現れ、比熱のような熱力学的測定では、ギャップを熱的に越える励起を観測することになる。

BCS理論においてもっとも重要で影響力のある予言は、2つの基本的物理定数(ボルツマン定数k_Bとプランク定数h)と3つの物質パラメーターでT_cを記述する次のようなものである。

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp[-1/VN(E_F)]$$

デバイ周波数ω_Dは、音響型格子振動の特徴的周波数である。それがクーパー対間の引力相互作用のエネルギーの大きさを与える。もっとも単純な固体のモデルでは、原子は質量mをもち、ばね定数kで互いに結合したものと見ることができる。高校の物理の範囲では、そのような理想的モデルの特徴的

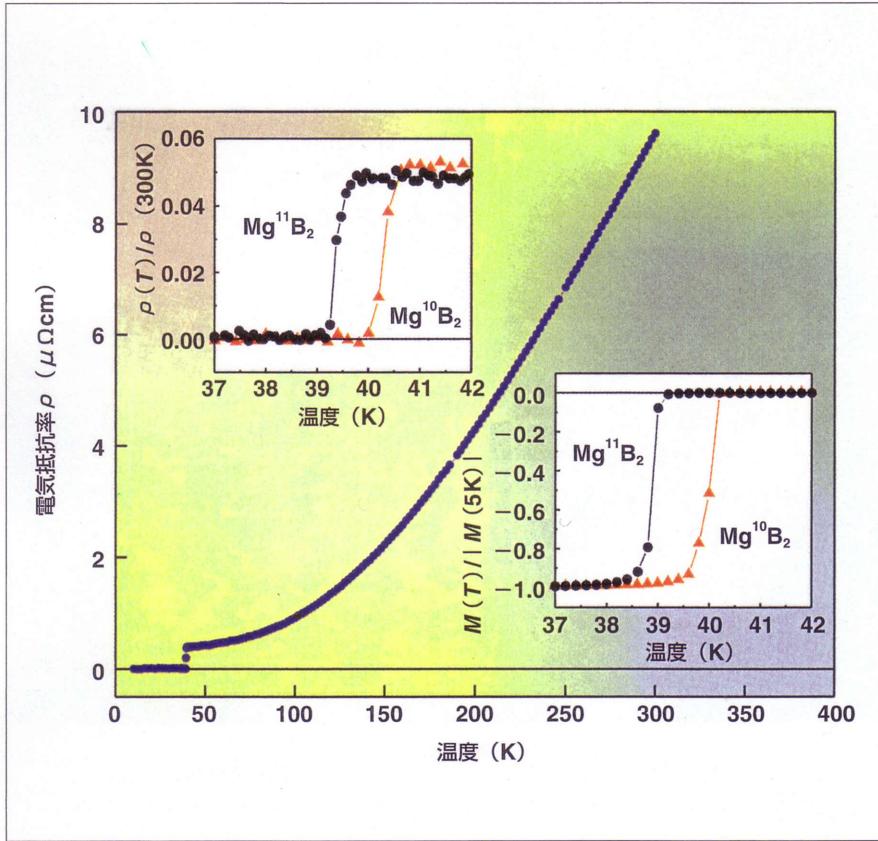


図2 ニホウ化マグネシウムの40K以下の超伝導転移

超伝導転移は、電気抵抗率 ρ の温度依存性にはっきり見ることができる。挿入図は、ホウ素10をホウ素11で置き換えることで、転移温度が約1K下がる様子を示したものである。同位体効果は、規格化した電気抵抗率の温度依存性(左上図)のような輸送特性と、規格化した磁化率(右下図)のようなバルクの熱力学的性質との両方に見られる。

周波数は $\omega = (k/m)^{1/2}$ である。上述のBCSの公式と合わせてこの単純な関係を観測するというのが、同位体効果実験のエッセンスである。この枠組みの中では、 T_c は構成元素の質量の平方根に逆比例することになる。したがって、第1次近似として、軽い元素からなる物質は、高い超伝導転移温度を示す可能性が高いということになる。

電子間の引力相互作用 V は、電子-格子相互作用の強さを測る目安である。電子格子相互作用が強くなると、 V と T_c は上昇する。が、一方で強くなりすぎると、多くの場合超伝導にたいへん不利な別の構造へ相転移を起こす。そのために、研究者たちはしばしば、構造相転移を起こす直前ぎりぎりのところで高い T_c を探すということ

をやってきた。このようなやり方が、与えられた結晶構造で相互作用 V を最大にするもっとも現実的な方法なのである。

遍歴電子の状態密度 $N(E_F)$ (ここで E_F はフェルミエネルギー)は、超伝導に参加することができる電子の数の目安となる。大きな $N(E_F)$ は高い T_c を与える。したがって、部分占有したd殻をもつ遷移金属が大きな $N(E_F)$ をもつことを考えると、高い超伝導転移温度は遷移金属化合物で実現するであろうというのが一般的な予想である。

実験的には、物質の構造を不变に保ったまま化学組成を変化させて $N(E_F)$ を制御することが可能である。また、軽い元素を使えば ω_D を上げられる。新超伝導体の実験的探索は、しばしば V よりも $N(E_F)$ や ω_D にずっと重きをおいてなされてきたが、それは電子格子結合定数、すなわち V が、予測も制御も困難だからだ。

MgB₂:発見と同位体効果

このような実験や理論、そしてさまざまな思いこみに基づいて、世界中の研究グループがリチウムやホウ素、炭素、マグネシウムといった軽元素を豊富に含む、3元あるいは4元化合物を探索した。日本の青山学院大学、秋光純のグループは、チタン-ホウ素-マグネシウムの3元系の相図を研究していた。これは2つの軽い元素と同時にチタンを含んでいるので、それが $N(E_F)$ を押し上げる3d電子の供給源となるはずだ。2年前、まさに彼らは高い T_c を見いだしたが²⁾、それは予想に反して単純な2元素化合物MgB₂によるものだったのだ。その物質は図2に示すとおり、40Kのすぐ下で超伝導状態

に転移した。2001年1月初頭、秋光は日本の仙台で開かれた会議でその結果を発表した。彼のこの発表は、その後、追試実験や理論研究、さらには2元素金属間化合物における高い超伝導転移温度の探索など、爆発的な研究の嵐を巻き起こすことになった(Physics Today, 2001年4月号17ページ参照)。

MgB_2 は単純な2元素化合物であるが(六方晶の単位胞中にたった3個の原子しかない)，通常のやり方で作るのは難しい。まず第1に， Mg という元素は蒸気圧が高い。さらに MgB_2 は溶けるより先に分解し、常圧では液相・固相の転移線がない^{1), 3)}。したがって、単純な方法での MgB_2 の結晶成長は不可能なように見える(この難しさゆえに、 MgB_2 の超伝導が40年前に発見されなかったともいえる)。幸運なことに、 MgB_2 は簡単な別のルートで合成することができる。それはB(いかなる形態のものでもよい)と Mg 蒸気との反応で、一般には900℃くらいの温度で2, 3時間でいい。これまでのところ、この方法は MgB_2 の粉末や焼結体、線材、薄膜を作製するのに用いられてきた^{1), 3)-5)}。〈図1〉に示した線材は、この方法でBのフィラメントからつくったものである。さらに最近では、高温高圧下での MgB_2 結晶成長法が開発され、ミリグラムに迫る大きさの単結晶を手にすることができるようになりつつある^{1), 6)}。

純粋な B^{10} 同位体と B^{11} 同位体の粉を Mg 蒸気にさらすことによって、 $Mg^{10}B_2$ と $Mg^{11}B_2$ の焼結体ペレットを簡単に合成できる。最初の同位体効果の実験は^{1), 3)}、 MgB_2 のクーパー対形成にフォノンが重要であることを示

した。〈図2〉の挿入図に示すとおり、 B^{10} を B^{11} で置換することによって T_c は1K変化した。 Mg の同位体効果も観測できるはずだが、驚いたことに ^{25}Mg を ^{24}Mg で置換しても、 T_c はほとんど変化しなかった^{1), 7)}。この2つの実験結果は非常に対照的であり、電子・格子相互作用が著しく選択的であることを示すものといえる。もっと微妙な実験結果も見いだされた。 Mg とBの同位体効果の合計が、BCSの予測よりはるかに小さかったのである^{1), 7)}。この食い違いは、実験結果からは推測できない。それは結局、この物質の超伝導を引き起こしている電子・格子相互作用の性質やその異常な強さといった、 MgB_2 のもう1つの特異な性質に帰せられることになる^{1), 8)}。

もし MgB_2 が電子・格子相互作用の関与する超伝導体なら、どうしてこのような高い T_c を示すのか。BCSの式によれば、 T_c はたった3つの物質パラメーターだけに依存している。フォノンエネルギー $\hbar\omega_D$ 、電子状態密度 $N(E_F)$ 、そして V をもたらす電子・格子相互作用である。 MgB_2 のフォノンエネルギーはたしかに高いが、ほかの二ホウ化物やもっと低い T_c の軽元素2元化合物に比べて、そう違うわけではない。また、状態密度は低い—— MgB_2 にはd電子がないのだ。BCSの式から高い T_c を与えられる源はあと1つ、 V で表される電子・格子結合定数である。この単純化した分析から、次のことを予測することになる。特定の電子と特定のフォノンとの間に働く選択的な相互作用こそが、この物質の高い超伝導転移温度や、その他のおもしろい性質をもたらす鍵である、ということだ。

すべてのバンドは平等にあらず

〈図3a〉に示すように MgB_2 は、ハチの巣状のB層と、六角形のMg層とが交互に積み重なった単純な結晶構造をしている。 Mg は伝導バンドに電子を供給するが、 Mg 原子軌道は伝導過程にあまり役割を果たさない——電子的な性質を決定しているのは、Bのハチの巣シートなのだ^{1), 8)}。

Bの電子状態については、高校の化学で学んだ(あるいは学んだはずの)ベンゼン分子を思い出してもらうとよく理解できる。ベンゼンでは、炭素のsp²混成軌道が重なり合って、分子面の隣接原⼦どうしにσ結合をつくる。残った炭素p軌道は、面の上下に伸びてπ結合をつくる。この2つの結合に関わる電子は、ベンゼン環の6つの炭素原子の間を動き回るが、σ結合からπ結合へと飛び移ることはない。 MgB_2 ではBのハチの巣が炭素ベンゼン環の役割をしているが、決定的な違いはリングが広がった2次元ネットワークを形成していて、電子はハチの巣シート内を動き回るということだ。したがって、ベンゼンでのσ結合とπ結合は、 MgB_2 ではσバンドとπバンドとなり、2つのバンド間のホッピングはほとんど起きない。 MgB_2 におけるπバンドは、不活性なMgイオンを介してとなりどうしのB層を結合し、一般にc方向とよばれるBシートに垂直な方向の伝導を担うとともに、Bシート内の伝導にも寄与する。一方、σ電子の運動はB層内だけに制約されており、この面内の伝導にのみ寄与する。これらのバンドに関与する電子密度の分布が、〈図3b〉に示されている。バ

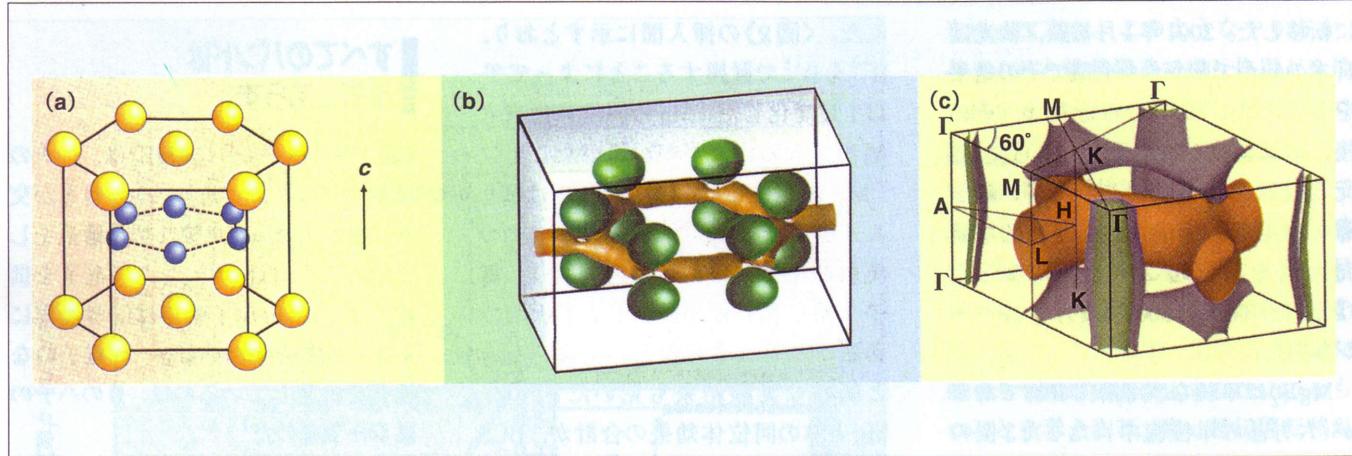


図3 二ホウ化マグネシウムの構造

(a) MgB_2 の結晶構造は、ハチの巣状のホウ素の層(青色)と六角形のマグネシウム層(黄色)とが交互に重なった形をしている。(b) ホウ素原子は σ 結合の2次元ネットワークと π 結合の3次元ネットワークを形成し、それぞれのネットワークがそれぞれの電子バンドに対応する。ここに示したのは、一定の電子密度をたどった輪郭線である。金色のネットワークは σ バンドによるもので、ホウ素面の上下に伸びた緑色の6対の葉は π バンドによるものである。 π バンドの電荷は面内と面間両方に伸びて、3次元伝導状態をつくっている。(Courtesy of O. Jepsen, adapted from I. I. Mazin et al., ref. 8.) (c) MgB_2 のフェルミ面。四隅にある縦に割れた円柱は σ バンドによるもの。中央にあるもっと3次元的なトンネルあるいは横穴状のものは、 π バンドに起因する。文字は、運動量空間での六方晶ブリルアンゾーンにおける対称点を指し示している。(Adapted from J. Kortus et al., ref. 8.)

ンド構造は、空いた状態と詰まった状態の境界を示すフェルミ面という形で、運動量空間で簡潔に表現できる(図3c参照)。

次元性が異なりほとんど相互作用しない2つのバンドがあるというのが、 MgB_2 において鍵となる要素である。もう1つの重要な要素は、バンドがフォノンに特殊な敏感性を示すという点だ。従来の超伝導体では、電子 - 格子相互作用は、フェルミ面全面にわたってほぼ等しい強さでクーパー対を形成した。ところが MgB_2 では、B原子の面内振動である1つの高エネルギー光学フォノン(570meVで E_{2g} 対称性をもつ)が、2次元 σ バンドの電子と特別に強く結合しているのだ。Bの振動が σ バンドの電子状態と強く結合するのは、 σ バンドの特別な共有結合性に起因している。通常の金属のバンドと違って、 σ バンドでは電荷は単位胞全体に広がるのではなく、B - B結合軸に沿った方向に集まっている。したがって、B原子が面内で振動すると、それに応じて電荷分布は大きく変化し、図3bに金色で示した電荷の六角形ネットワークは著しくひずむ。そのひずみは電子状態のエネルギーを変化さ

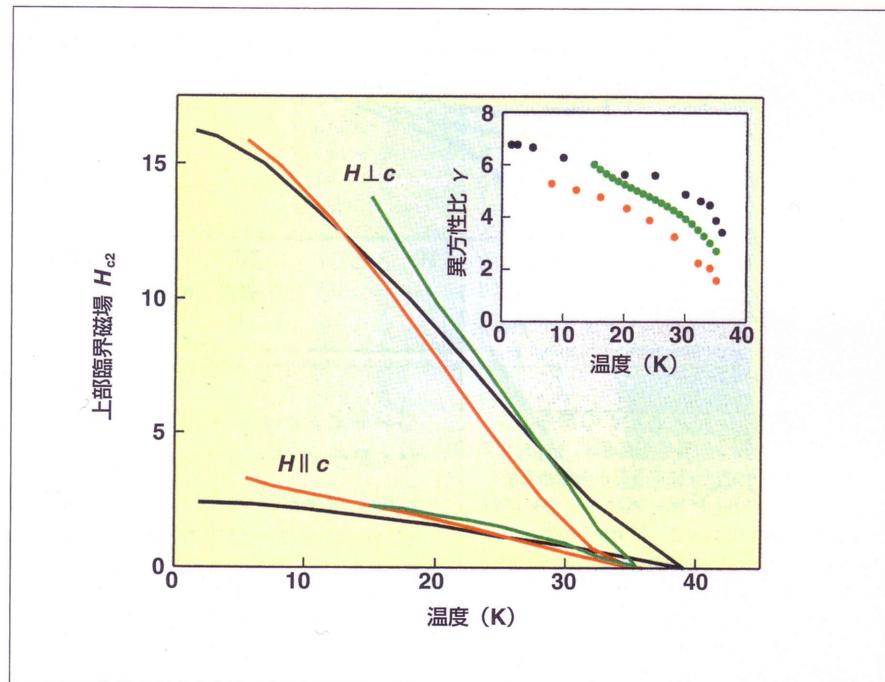
せ、大きな結合エネルギーを生む。このような「次元性の異なる2つのバンドが、フォノンと異なる強さで結合する」という描像は、詳細な電子構造の観測によって確認された。たとえば、ド・ハース - ファン・アルフェン効果とよばれる磁化の量子振動を測定して、フェルミ面の局所的な形状や電子状態密度を観測する実験である^{1), 9)}。

E_{2g} フォノンは伝導電子に影響を及ぼすので、 MgB_2 の性質に絶大な効果を与える。もし、これが完全に埋まったバンドや完全に空いたバンドと結合するのであれば、これほど大きな影響は及ぼさなかっただろう。物理的には、この重要なフォノンモードは、超伝導に関するエネルギー - スケールを与え、その特徴的エネルギーは T_c を決めるBCSの式のプリファクター ω_D を約10倍(!)も大きい値に置き換える。また、この非常に選択性のある電子 - 格子相互作用を考えると、大きなBの同位体効果と—そして非常に小さなMgの同位体効果の両方を説明できる。同時に、電子状態密度 $N(E_F)$ が比較的低いにもかかわらず、なぜ T_c がこれほど高いのか、という疑問にも答えることになる^{1), 10)}。

基本的性質

この特殊なMgB₂の電子構造や電子-格子相互作用の性質は、どのように現れるのだろうか。ほとんどすべての観測可能な量に現れるといってよい。〈図2〉に示したような常伝導状態の電気抵抗率でさえ、本質的に奇妙である^{1), 4)}。金属間化合物超伝導体における古い経験則の1つは、高いT_cを示すものは室温での電気抵抗率が高いというものであり、それは常伝導状態における強い電子-格子相互作用による電子の散乱に起因している。しかしながらMgB₂は、室温での電気抵抗率が約10 μΩ cmと低く、T_c直上の抵抗率も約0.5 μΩ cmと非常に低い。つまり、電気抵抗率はバルクの銅線と同程度ということになる。それに比べ、Nb₃Snは室温での抵抗率が80 μΩ cm、T_c直上の値は10 μΩ cmである。MgB₂の抵抗率が低いのは単に、電子-格子相互作用の強さが異なる2つのバンドがあることの結果である。つまり、2つのバンドが互いを避けて合って存在しているということだ(このふるまいを定性的に理解するには、〈図3b〉を見て並列抵抗のネットワークができていることをつかんではほしい)。高温での電気抵抗率は電子-格子相互作用の弱い3次元πバンドによって支配されているが、超伝導は格子と強く結合している2次元σバンドによってもたらされている。この単純な描像からそこそこの異方性が予想され、面内抵抗率よりc方向の電気抵抗率の方が高いことになる。そして実際、そのような異方性は観測されている¹⁾。

MgB₂におけるもう1つの驚くべき



き点は、上部臨界磁場H_{c2}の異方性だ。上部臨界磁場とは、ある温度でその物質がバルクの超伝導を保っていられる最大磁場のことである。バルクのMgB₂の超伝導を壊すのに必要な磁場の強さは、結晶軸に対する磁場の向きに依存する(図4)。試料の形態(多結晶^{1), 11)}あるいは単結晶^{1), 12)}や品質(T_cは36 Kから40 K)が違うにもかかわらず、各グループのH_{c2}のデータは非常によく一致している。 $\gamma \equiv H_{c2}^{\perp c} / H_{c2}^{\parallel c}$ という比で表される異方性は、大きいというだけでなく、異常な温度依存性を示す(図4)の挿入図参照)。低温では γ は約6であり、その値はσバンドに関係するフェルミ面(図3c)の形状から理論的に予想されるものに近い^{1), 11)}。このことは、低温・高磁場の超伝導はσバンドだけに支配されていることを強く示唆するものである。

MgB₂のT_c以下の比熱測定は、σ

〈図4〉二ホウ化マグネシウムの上部臨界磁場

上部臨界磁場H_{c2}は異方的で、電子バンドの異方性を反映している。H_{c2}はバルク試料の超伝導を壊すのに必要な磁場である。ここに示したデータは、多結晶¹¹⁾(赤線)と単結晶¹²⁾(黒線と緑線)の測定結果を集めたものである。下の線はc軸に平行に(図3a)のホウ素面に垂直に)磁場をかけたときの臨界磁場H_{c2}^{||c}で、上の線は面に平行に磁場をかけたときの臨界磁場H_{c2}^{⊥c}。挿入図はそれぞれのデータセットの異方性比 $\gamma \equiv H_{c2}^{\perp c} / H_{c2}^{\parallel c}$ を示している。

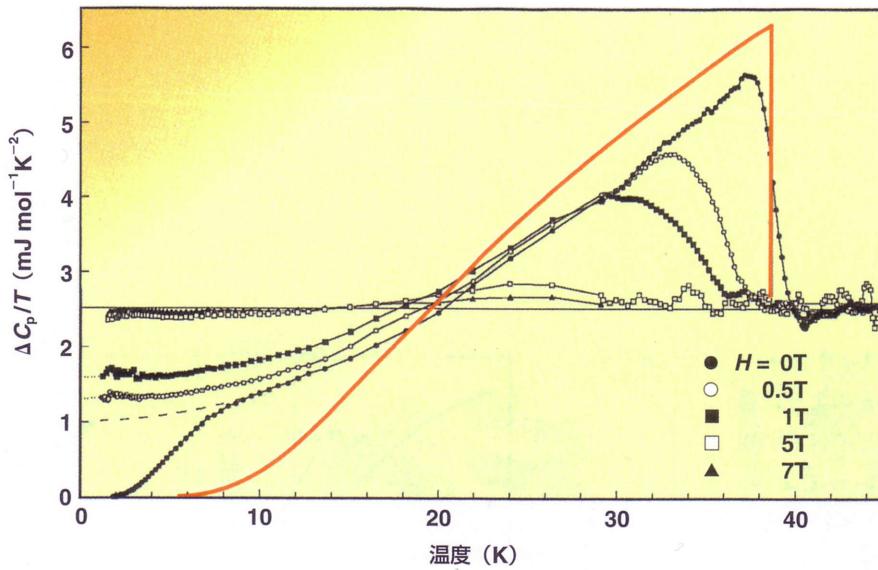


図5 比熱 C_p に対する電子の寄与
比熱 C_p に対する電子の寄与の測定は、 MgB_2 に2つの超伝導ギャップが存在することを初めて示した。ここにプロットしたデータは MgB_2 多結晶試料について測定したもので、格子からの寄与は取り除かれている¹³⁾。赤の曲線は、ゼロ磁場で单一の超伝導ギャップを仮定した場合の、BCS理論の予言値。低温や低磁場で現れる肩の構造は、第2のギャップの存在を示すものである。(Adapted from F. Bouquet *et al.*, ref. 13.)

バンドと π バンドが別々の大きさの異なる超伝導ギャップをもつことを最初に示した実験である^{1), 13)}。図5は、ゼロ磁場と高い磁場をかけたときの電子比熱を示したものだ。比熱に対する電子の寄与の温度依存性は、明らかにBCS理論の予測からはずれている。もっとも重要なのは、第2の小さなギャップに関する低温の“肩”であり、磁場印加によって急速に抑制される小さなギャップに起因するものである。この2つの超伝導ギャップの性質や意味は、最近の MgB_2 に関する基礎研究の焦点となっている。

2つの超伝導ギャップ

電子-格子相互作用が2次元 σ バンドで強く3次元 π バンドで弱いという事実は、 MgB_2 の超伝導に「2つのギャップが1つの物質に同時に存在する」という著しい特徴を与えていた^{1), 14)}。単一の超伝導体に存在する2つのギャップという概念はこれまでで考えられてきたが¹⁵⁾、 MgB_2 は最初に見つかった2ギャップ超伝導体であり、その効果が劇的に現れた例なのである。

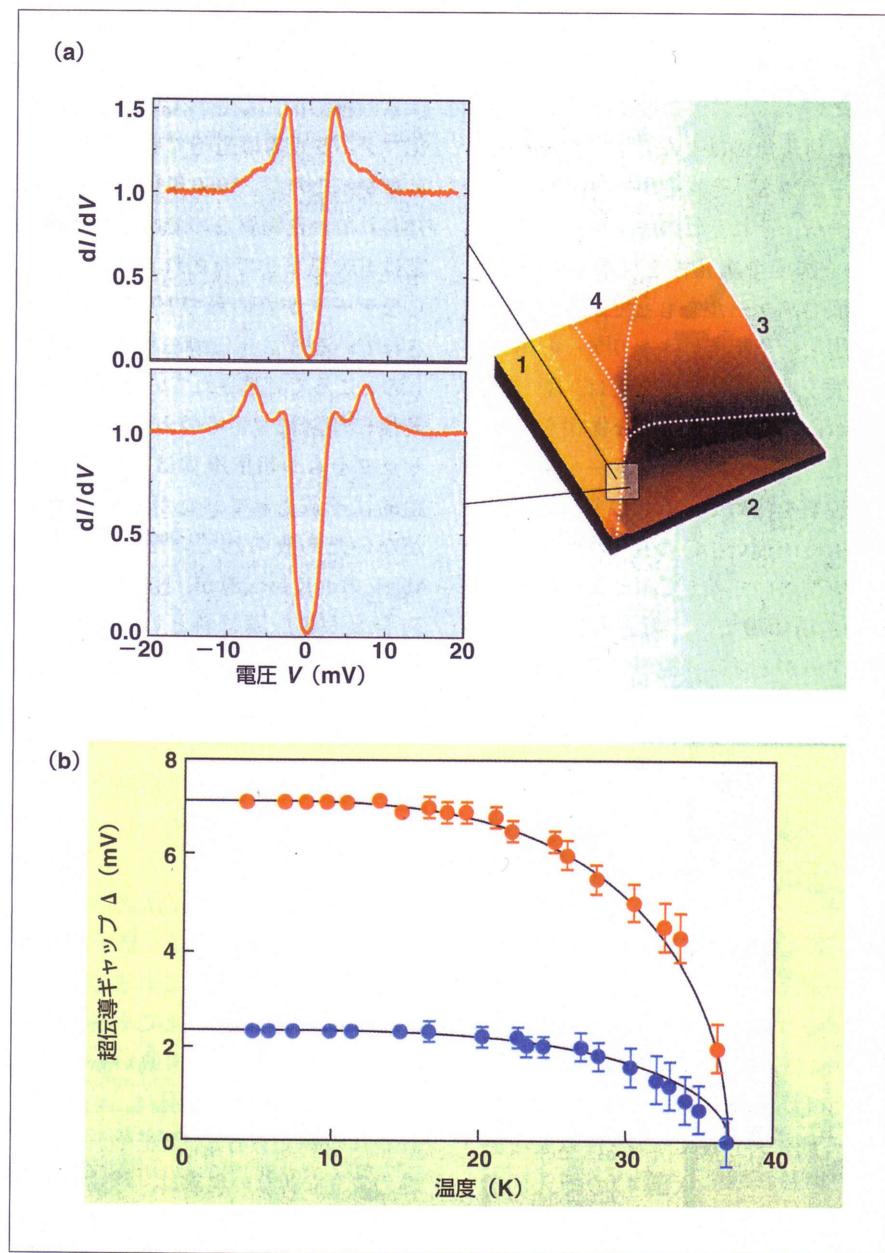
2つのギャップというのは、 σ バンドと π バンドで電子-格子結合強度が異なるということから自然に出てくる。もし、2組の電子の集団が独立な

ら、物理は非常に単純だろう。2つの相互作用しない超伝導キャリアーは同じ結晶の枠組みを共有するが、まったく異なる超伝導転移温度や異なる超伝導状態の性質を示すはずだ。しかしながら実際は、2つの電子集団は、1つのバンドからもう1つのバンドへの散乱やクーロン反発を通して、弱いながらも相互作用し合っているのである。このわずかな相互作用が、 MgB_2 の性質を豊かで神秘的なものにしている。たとえばこの弱い相互作用のおかげで、2つのバンドは同じ温度で超伝導転移を起こすのである。逆に相互作用が非常に強ければ、2つのバンドは完全に影響し合い、ギャップの値や次元性などのバンドごとの特徴は消えてしまう。 MgB_2 では、2つのバンドと2つの異なる大きさの超伝導ギャップは完全に区別でき、それぞれ明確にその存在を示しているのである。

2つのギャップをもっとも直接的に見ることができるのは、超伝導状態のトンネルスペクトルである。図6aは、4つの異なる方位の結晶粒をもつ MgB_2 多結晶体に対する、走査型トンネル顕微鏡(STM)のトポグラフィックイメージである。STMの位置を試料上に固定し、印加電圧を変えて微分コンダクタンスを測定すると、STMの

探針直下のトンネルスペクトルを得ることができる。それを、粒1と2にまたがった四角で囲った領域の中で、格子点を密に切って測定した。スペクトルは、ちょうど粒の境界のところで大きく変化した。粒1からは低電圧にピークを示すスペクトル、粒2からは高電圧ピークを示すスペクトルが得られたのである。大ざっぱにいふと、ピークの位置はMgB₂の超伝導ギャップの大きさに対応している。ここでの大きな特徴は、トンネル方向に対する結晶粒の向きに、スペクトルがとても敏感であるということだ。粒1のスペクトルは、典型的なc軸方向のトンネルスペクトルであり、それはおもにπバンドのギャップを測定しているといえる。σバンドは基本的に面内の伝導を担つておらず、c方向のトンネル電流には寄与できないからだ。粒2からのスペクトルは、典型的な面内のトンネル電流を見ており、σバンドとπバンドの両方と結びついている。〈図6〉に示した2つのギャップの温度依存性は、それぞれのギャップを特定するためにトンネルスペクトル電流の方向敏感性を用いた結果、得られたものである^{1), 16)}。

トンネルのデータは、〈図5〉の比熱の異常なデータを説明することもできる。 T_c 近傍のふるまいは大きな2次元バンドのギャップによって決まっており、通常の単一ギャップ超伝導体で予想されるようなステップを示す。しかしながら、πバンドの小さな3次元ギャップが簡単に熱的励起を許すので、ステップの高さは予想値より低い。もっと低温では、小さな3次元ギャップの低エネルギー熱励起のカットオフに対応して、比熱の温度依存性に大きな肩が現れる^{1), 13)}。



〈図6〉トンネル実験

トンネル実験はニホウマグネシウムの2ギャップの存在を明確に示した。(a)この走査型トンネル顕微鏡で測定されたトポグラフィックイメージ(右図)は、4つの結晶粒を含む多結晶試料の一辺150nmの断面を示している。STMによるトンネルスペクトルは、粒1と2の境界で劇的に変化する。スペクトルは、高電圧側で規格化された微分コンダクタンス dI/dV (ここでこれはトンネル電流)をプロットしたもの。スペクトル中のピークは超伝導ギャップに対応する。(b)トンネル方向にスペクトルが敏感であるという性質から2つのギャップを区別することができ、それぞれの温度依存性を見ることができる。赤い点は、2次元σバンドに開いた大きなギャップ、青い点は3次元πバンドの小さなギャップを示す。(Adapted from M. Iavarone et al., ref. 16.)

異なるギャップと次元性をもった2種類の超伝導キャリアーが同時に存在するということは、この超伝導体で見られる新現象のほとんどすべての原因となっている。それぞれの超伝導キャリアーは、それぞれのギャップサイズや電子密度や次元性を反映した特徴的な長さスケールをもっている。互いに影響し合う超伝導キャリアーの物理的性質を明らかにすることは、楽しいかくれんぼゲームのような様相を呈してきた。どっちの長さスケールがどっちの性質を決めているのか？ たとえば、もう一度図4の H_{c2} の異方性のデータについて考えてみよう。 T_c 近傍の低磁場領域では、両方の超伝導キャリアーが上部臨界磁場に寄与しているので、単一ギャップの場合のように1つの特徴的長さを定義することには問題がある^{1), 16)}。高磁場・低温では、小さな3次元ギャップが抑制されているので、上部臨界磁場は丈夫な2次元ギャップによって支配されるものとなっていく。上部臨界磁場の異方性が温度依存するということは、このふるまいを反映したものなのである。面内磁場に対する H_{c2} 曲線は異常な上ぞりを示し、その結果、 T_c から5Kまで下がる間に異方性比 γ は2倍以上増加する^{1), 11), 12)}（図4の挿入図参照）。

過去, 現在, 未来

このような MgB_2 のすばらしい超伝導性が21世紀になるまで発見されなかつたというのは、皮肉なことだ。すべての条件は40年以上前にそろっていた。電子・格子相互作用による対形成は超伝導研究を席捲していたし、 Nb_3Sn や Nb_3Ge といった2元化合物超

伝導体はすでに十分知られていた。また、新しい金属間化合物超伝導体の探索も精力的になされていた。二ホウ化マグネシウムは当時でも新物質でさえなかつたのだ。1950年代の初めから知られていた物質なのである。比熱測定は40K以下まで行われており、まばらなデータが表の形で1957年に発表されている¹⁷⁾。超伝導転移は、あと少しのところで見逃されていたのである。最後に理論についていえば、2つのギャップをもつ超伝導体は1959年に理論的に予言されていたが¹⁵⁾、具体例がないため放られていたのだ。もし MgB_2 の40K超伝導が、 Nb_3Sn やNb-Ti合金が超伝導材料として実用化される前の1960年に発見されていたなら、世界はどんなふうに変わっていたらうと思わざるをえない。いまごろは MgB_2 を使った技術で磁場を発生したり、MRIスキャンを行ったり、微小磁気モーメントを測定したり、携帯電話を中継したりしていただろうか。

MgB_2 はまさに、電子・格子相互作用の超伝導について、これまで気がつかなかつた可能性があることをわれわれに教えてくれた。より高い転移温度やほかの超伝導体の発見は、いまやわれわれの夢であるし、2ギャップ超伝導のような新しい現象は、理論や実験に新しい方向性を与えた。いまだ混沌としている銅酸化物と違って、 MgB_2 の物理的描像や定量性のある理論的記述はもはや手中にできた。高い転移温度に必要な条件や、2つの異なる大きさのギャップが共存するための条件は理解できた。理論家はこれらの条件を満足するような仮想的な新物質を提案しているが、自然というのはしばしばこのようなデザインどおりの物質を

形成することを拒むものである。それでもわれわれは、何を探していくべきかわかったと思うのである。バンド計算や電子・格子相互作用の計算によって物質設計をするということは可能になるし、それは最短のアプローチとなるかもしれない。

二ホウ化マグネシウムは、基礎研究と応用研究に新しい道を開いてくれた。基礎研究の立場からは、多ギャップで高い転移温度の物質はほかにないだろうか、という問題がある。結晶構造や非常に選択的な電子・格子相互作用、ゆるく結合した異なる性質のバンド、それらの相互の関係については、まだ不可解なことが多い。 MgB_2 自身には、研究が全盛である2ギャップ超伝導について、それがもたらす性質を完全に理解するという知的な挑戦的課題が与えられている。また、この記事では MgB_2 の実用化の可能性について議論しなかつたが、これは非常に有望な材料であるように見える。不純物のない多結晶試料でも、臨界電流密度（これは超伝導体がいろいろな分野で利用可能であるかどうかの目安となる量である）が低磁場・低温で $10^6 A/cm^2$ に達している。最近では注意深く不純物を加えることで、この値がさらに約1桁上がる事が示されている^{1), 4), 18)}。同様な方法で、上部臨界磁場はほぼ3倍になった^{1), 18)}。臨界電流密度や上部臨界磁場の値は、工業的に標準となっている Nb_3Sn やNb-Tiの値を超えようとしている。 MgB_2 薄膜の品質は向上し続け、超伝導量子干渉素子（SQUID）やフィルターといったデバイスをつくるのはそれほど難しくないという希望が出てきた。また、 MgB_2 の質量が軽いことや

スチュアートの名著、 待望の完訳

ゴルビツキー／スチュアート
**対称性の破れと
パターン形成の数理**

M.Golubitsky, I.Stewart 著

田中玲子 監訳

山田裕康・高松敦子・中垣俊之訳

ISBN 4-621-07255-2

A5判・544頁 本体9,800円
現在のパターン形成を牽引する偉大な科学者2人が全力を注いでまとめた名著
"The Symmetry Perspective"の待望の日本語版。

常伝導状態での電気抵抗率が低いことを考えると、MgB₂でつくられた磁石やケーブルというのは、Nb₃SnやNb-Tiに比べてとても軽くて安いものになるかもしれない。このような可能性は、特に容易に到達できる40KというT_cと合わせて考えると、たいへん有望なものに見える。

最後に、MgB₂は固体物理学に関する次のような重要な事実についての象徴的存在であるということを述べておきたい。この単純な2元化合物の超伝導は、過去80年にわたる精力的な探索にもかかわらず、新世紀を待たなければ発見されなかつた。いまわれわれはMgB₂の超伝導の基本的な描像について理解したが、そのような特異なふるまいは事前に予言されていたものではなかつた。新しい物質や2元、3元、4元あるいはその他の物質の新しい現象を実験的に継続的に探索していくこと、それこそが、固体物理の進展を促すもっとも重要なエンジンの1つである。ソポクレスの言を借りるなら、「探せ、さすれば見つけられるであろう——強く求めなければ決して見つけられはしない。」

★ ★ ★

Sergey Bud'ko, Maria Iavarone, Goran Karapetrov各氏に図の提供と有益な議論をしていただいたことを感謝します。また米国エネルギー省科学局基礎エネルギー科学部の援助に謝意を表します。

光ファイバ 通信システムについて 易しく解説

セメスター大学講義
光通信

石尾秀樹 著 ISBN 4-621-07263-3
A5判・240頁 本体3,100円

光ファイバ通信システムについて易しく解説した
学部学生・大学院生対象の最新テキスト。光通
信技術者の入門解説書としても最適。

丸善 [出版事業部]

営業部(03)3272-0521 FAX(03)3272-0693
<http://pub.maruzen.co.jp/>

参考文献

- 1) 二ホウ化マグネシウムについての最初の2年間の研究を包括的にまとめた解説は、2003年3月に出たPhysica C特別号(385巻1-2)に見ることができる。MgB₂の研究を行ってい